Tulips
University of Tsukuba Library

Strategic synthesis of nanoparticle catalysts for hydrogen energy systems

著者	佐藤 良太
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 5887, 2011.6.30 Includes bibliographical references
発行年	2011
URL	http://hdl.handle.net/2241/116964

【12】

氏　名（本籍）	佐藤良太（群馬県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博甲第 5887 号
学位授与年月日	平成 23 年 6 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	**Strategic Synthesis of Nanoparticle Catalysts for Hydrogen Energy Systems** （水素エネルギー用ナノ粒子触媒の戦略的合成）

主　査	筑波大学教授	博士（工学）	寺西利治
副　査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副　査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副　査	筑波大学教授	理学博士	守橋健二

論文の内容の要旨

本論文は、水素エネルギーシステム、特に燃料電池における電極触媒、および、水素生成に用いられる金属ナノ粒子の構造制御、および、構造特異一酸化炭素（CO）吸着特性に関する成果をまとめたものである。次世代のエネルギー供給システムの主軸として期待されている燃料電池の普及のため、高効率水素生成法の開発やエネルギー効率向上のための新規電極触媒の開発が求められていた。本論文では、水素エネルギーの総エネルギー効率の向上に有用な新規ナノ粒子触媒を創製する手段として化学的液相合成法を導入することで、既存法ではほぼ不可能であった金属ナノ粒子触媒の粒径や形状の精密制御、合金ナノ粒子の合成、相分離ナノ粒子の原子層レベルでの構造制御が可能であることを示した。高効率水素生成として、Zn 粉末を Zn 源かつ還元剤として用いることにより、$L1_0$-ZnPd ナノ粒子の合成と粒径制御に成功した。また、電極触媒の Pt 使用量削減と触媒活性の向上を目指し、Pd/Pt コアシェル（Pd@Pt）ナノ粒子の合成を行った結果、2-5 nm の単分散 Pd ナノ粒子合成、ならびに、Pd ナノ粒子上の Pt 原子層数を制御した Pd@Pt ナノ粒子の合成に成功した。さらに、水素エネルギーシステムの一翼を担う水素吸蔵材料として、水素吸蔵密度が単結晶よりも高いと期待される多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の合成、ならびに、15-42 nm の範囲での粒径制御に成功した。

本論文ではまず、Pd@Pt ナノ粒子のコアとなる単分散 Pd ナノ粒子の新規合成法の開発を行った。大気下、50℃で酢酸パラジウムを配位子兼溶媒であるオレイルアミン（OAm）およびオレイン酸（OAc）の混合溶液に溶解させ、還元剤であるテトラブチルアンモニウムボロヒドリド（TBAB）のクロロホルム溶液をインジェクションすることで、極めて単分散な粒径 3.0 ± 0.2 nm の OAm 保護 Pd ナノ粒子を合成することに成功した。TBAB 量制御、反応温度制御、in-situ ホモエピタキシャル成長適用により、2-5 nm の精密粒径制御が可能であった。本法で得られた Pd ナノ粒子は、単分散な合金ナノ粒子や相分離ナノ粒子を合成するための種粒子としても非常に有用である。一方、新規水素吸蔵材料開発を目的に、表面が全て {111} 面で覆われている多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の合成について検討した。テトラクロロパラジウム（II）酸ナトリウム、塩化ナトリウムおよびポリビニルピロリドンを還元剤兼溶媒となるエチレングリコールに溶解させ、大気下

において反応させることで、粒径 15-42 nm の多重双晶 Pd 正二十面体ナノ粒子の合成に成功した。

メタノール水蒸気改質触媒には主に ZnPd 合金微粒子が用いられており、その粒径・形状が触媒能を大きく左右する。そこで、メタノール水蒸気改質触媒への応用を目的とした ZnPd ナノ粒子の新規合成について検討した。窒素雰囲気下、Zn 粉末およびパラジウムアセチルアセトナートを、保護配位子兼溶媒となる OAm および OAc とともに 330℃で反応させることで、直方体形状の ZnPd ナノ粒子が得られた。原料の仕込み量や反応時間を系統的に変化させることで、ZnPd ナノ粒子の粒径を 3-10 nm の範囲で制御することが可能であった。HRTEM 観察の結果、$L1_0$ 構造に特徴的な {110} 面が粒子表面に露出していることを明瞭に確認することができ、各面角などの情報から粒子表面は {110} 面と {001} 面で覆われていることが分かった。この結果は、{110} 面や {001} 面へのオレイン酸の選択的配位を支持するとともに、$L1_0$ 構造に帰属される回折パターンを与えた PXRD 測定の結果と矛盾しないものであった。合成された ZnPd ナノ粒子は、形状特異性に由来する特定の結晶面が粒子表面に露出しているため、メタノール水蒸気改質反応においてユニークな触媒能を発現すると考えられる。

燃料電池の燃料極と空気極の電極触媒として、それぞれ Pt 合金と純 Pt が優れた触媒能を有していることが知られているが、コスト面などの問題から、Pt をシェルにもち安価な化学種をコアにもつコアシェルナノ粒子触媒の研究が求められている。そこで、単分散 OAm 保護 Pd ナノ粒子を成長核して用いたヘテロエピタキシャル成長法による Pd @ Pt ナノ粒子の合成について検討した。単分散 Pd 種粒子と塩化白金（Ⅱ）、OAm、非極性溶媒を混合した反応溶液を窒素雰囲気下で還流させると、種粒子の単分散性がほぼ保持されたまま粒径が増大することが確認された。HAADF-STEM/EDS 分析において、中空状のコントラストと粒子外周部での Pt の偏析が確認されたことから、合成されたナノ粒子はコアシェル様の構造を有していることが強く示唆された。任意の Pt 原子層数を形成させるために必要となる理論量の Pt 前駆体を反応に使用することで、Pt シェルの原子層を 0.5-3 MLs の間で厳密に制御することも可能であった。Pd@Pt ナノ粒子の CO 吸着特性を CO 吸着 IR 測定により評価したところ、Pt シェル層が 0.5 ML のナノ粒子では、Pt 原子による表面被覆が不完全なため、CO の Pd 原子へのブリッジ状吸着を示す吸収ピーク（1940 cm^{-1}）が確認されたが、1 ML ではブリッジ状 CO 吸着は確認されなくなり、ナノ粒子表面が Pt 原子でほぼ完全に被服されたと考えられる。また、Pt 原子層数が多いナノ粒子ほど、CO が弱く吸着していることが明らかとなった。これは、CO がより弱く吸着する（311）面等の高指数面が選択的に生成したためと考えられ、本手法により合成された Pd@Pt ナノ粒子の CO 被毒耐性の向上は主に構造的な要因によってもたらされていると考察される。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、2-5 nm の範囲で単分散 Pd ナノ粒子の合成に成功した。また、新規水素吸蔵材料として期待される多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の粒径制御（15-42 nm）にも成功した。一方、メタノール水蒸気改質触媒として有望な ZnPd ナノ粒子の新規合成法の開発を行い、その結晶構造が $L1_0$ 構造を有し、ナノ粒子表面が {110} 面および {001} 面で覆われていることを明らかにした。さらに、単分散 OAm 保護 Pd ナノ粒子を成長核して用いたヘテロエピタキシャル成長法による Pd @ Pt ナノ粒子の合成に成功し、Pt シェルの原子層を 0.5-3 MLs の間で厳密に制御することができた。以上のナノ粒子合成法の開発は、高効率水素エネルギーシステムの開発に大きな役割を果たしたものと考えられる。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

平成 23 年 5 月 18 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。